

Rec'd PCT/PTO 21 JAN 2005

PCT/JP03/09064

17.07.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月28日

出願番号
Application Number: 特願2003-053696
[ST. 10/C]: [JP2003-053696]

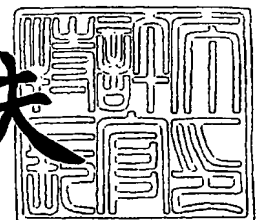
出願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001982

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 中山 徳夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 飯島 朋範

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
内

【氏名】 林 豊治

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハードコート剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チオウレタン結合またはエピチオスルフィド結合を有する樹脂表面に塗布、紫外線硬化した膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の硬化膜が、

① 砦盤目テープ法剥離試験 (J I S-K 5 4 0 0) が評価点数 6 以上

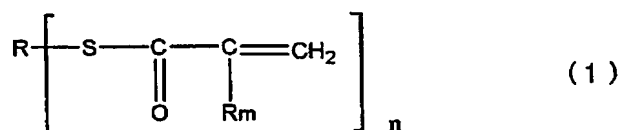
② 鉛筆引っ掻き試験値 (J I S-K 5 4 0 0) が 3 H 以上

であることを特徴とする紫外線硬化性ハードコート剤

【請求項2】 下記成分 (A) ~ (C) を含有することを特徴とする請求項1記載のハードコート剤。

成分 (A) : 一般式 (1) で表されるチオ (メタ) アクリレート

【化1】



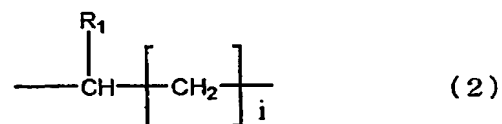
(式中、連結基 R は脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、もしくは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、芳香環、脂肪族環または複素環を有する脂肪族残基を表し、R_m はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、n は 1 ~ 4 の整数を表す。)

成分 (B) : ウレタン系 (メタ) アクリレート

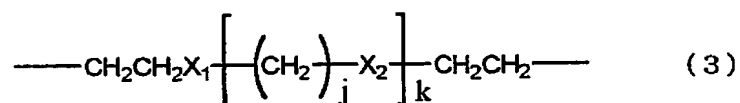
成分 (C) : 二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化セレン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化ランタニウム、酸化ネオジウム、硫化亜鉛、硫化アンチモン、酸化タングステン、弗化マグネシウム、弗化カルシウム、弗化ナトリウム、弗化リチウムのうち、いずれか 1 種以上を含有する平均粒径 1 ~ 200 nm の超微粒子

【請求項3】 成分 (A) における一般式 (1) の連結基 R が下記式 (2) ~ (6) のいずれかで表される基である請求項1 ~ 2 記載のハードコート剤

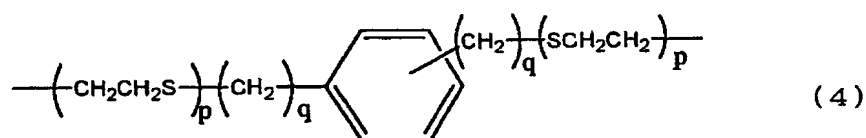
【化 2】



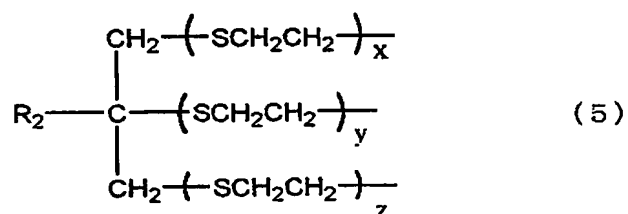
【化 3】



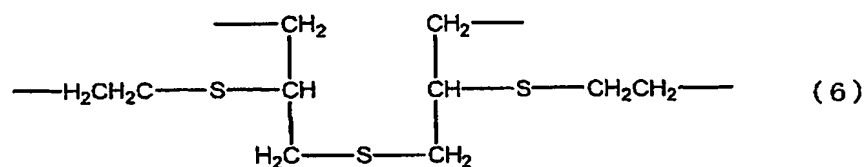
【化 4】



【化 5】



【化 6】



(式中 R 1 は水素原子またはメチル基を表し、R 2 は水素原子、メチル基または

エチル基を表し、X1、X2は酸素原子または硫黄原子を表し、iは1～5の整数、jは0～2の整数、k、p、q、x、y、zはそれぞれ0または1を表す)

【請求項4】成分(B)が重合可能な官能基を2つ以上有するウレタン系(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1～3記載のハードコート剤

【請求項5】請求項1～4記載のハードコート剤を含有するレンズ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂に対しても使用できる紫外線硬化性ハードコート剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

樹脂製レンズは軽量性、耐衝撃性、着色性などの理由から、ガラスレンズに代わりメガネ用、カメラ用、光記録・再生用装置に用いるピックアップレンズ等のレンズ樹脂として急速に普及している。従来これらの目的にはジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下D. A. C. と略す)をラジカル重合したものや、ポリカーボネート(PC)、ポリメタクリル酸メタクリレート(PMMA)などが用いられていった。しかしながら、これらのレンズ樹脂は $n_d=1.49\sim 1.58$ 程度の屈折率であるためガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり全体的に肉厚となるため、より屈折率の高い樹脂が求められてきた。

かかる課題の対策として、特許文献1にはチオール化合物とイソシアネート化合物を熱重合しチオウレタン結合を形成して得られる樹脂が記載されており、 $n_d=1.60\sim 1.67$ 程度の屈折率が得られている。

また、特許文献2に記載されているチオエポキシ化合物の開環熱重合によりエピチオスルフィド結合を形成して得られる樹脂では、 $n_d=1.70$ 以上の屈折率が得られている。

これらの対策に伴い、樹脂製レンズはガラスレンズに比べ表面の硬度、耐擦傷性

が劣るため、表面のハードコート処理は必要不可欠のものとなり、この課題についても多くの検討がなされている。

ハードコート処理としては、特許文献3に記載されている、シランカップリング剤を用い、熱硬化により膜を形成する、いわゆるゾル・ゲル法がある。このゾル・ゲル法は膜を形成するために100℃以上の高温と2時間以上の硬化時間を必要とし、コート液の保存安定性（ポットライフ）も通常1ヶ月程度であるなどの難点はあるものの、ハードコート膜は非常に耐擦傷性が高く樹脂製レンズへの密着性も非常に高いため、D. A. C、PC、PMMA、チオウレタン結合やエピチオスルフィド結合を有するレンズ樹脂に広く用いられている。

【0003】

一方、多官能のアクリレートを紫外線硬化させる方法（紫外線硬化性）においても耐擦傷性が高いコート膜を形成させることができる。多官能のアクリレートを用いる方法は、ゾル・ゲル法に比べ、室温程度の環境で紫外線を数秒から数十秒照射することにより簡単に硬化させることができることやコート液のポットライフも通常6ヶ月以上と長いため、D. A. C.、PC、PMMA用にはハードコート剤が種々開発され実際に広く利用されている。しかし、チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂製レンズに密着し、硬度の高い紫外線硬化性ハードコート剤はいまだ見出されておらずその開発が待たれている。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-110956号公報

【特許文献2】

特開2002-194083号公報

【特許文献3】

特公昭57-2735号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂への密着性が高く、表面の硬度、耐擦傷性の高く、液の保存安定性に優れる紫外線硬化性ハードコート

剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの問題を解決するために、鋭意検討を行ったところ、チオウレタン結合またはエピチオスルフィド結合を有する樹脂表面に対して特定の密着性、表面硬度を有する紫外線硬化性ハードコート剤、より具体的には特定の構造を有するチオ（メタ）アクリレート、ウレタン系（メタ）アクリレート、平均粒径が1～50 nmである超微粒子を成分として含むハードコート剤がチオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂への密着性が高く、表面の硬度、耐擦傷性の高く、ハードコート剤の保存安定性に優れることを見出した。

すなわち本発明は、

(I) チオウレタン結合またはエピチオスルフィド結合を有する樹脂表面に塗布、紫外線硬化した膜厚2 μmの硬化膜が、

- ① 基盤目テープ法剥離試験（JIS-K5400）が評価点数6以上
- ② 鉛筆引っ掻き試験値（JIS-K5400）が3H以上

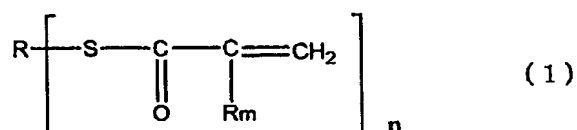
であることを特徴とするハードコート剤

(II) 下記成分（A）～（C）を含有する（I）記載のハードコート剤

成分（A）：一般式（1）で表されるチオ（メタ）アクリレート

【0007】

【化7】



【0008】

（式中、連結基Rは脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、もしくは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、芳香環、脂肪族環または複素環を有する脂肪族残基を表し、Rmはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、nは1～4の整数を表す。）

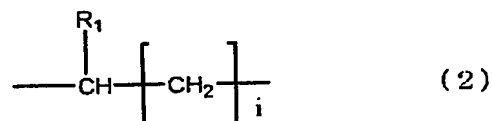
成分 (B) : ウレタン系 (メタ) アクリレート

成分 (C) : 二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化セレン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化ランタニウム、酸化ネオジウム、硫化亜鉛、硫化アンチモン、酸化タングステン、弗化マグネシウム、弗化カルシウム、弗化ナトリウム、弗化リチウムのうち、いずれか 1 種以上を含有する平均粒径 1 ~ 50 nm の超微粒子

(III) 成分 (A) における一般式 (1) の連結基 R_1 が下記式 (2) ~ (6) のいずれかで表される基である (I) ~ (II) 記載のハードコート剤

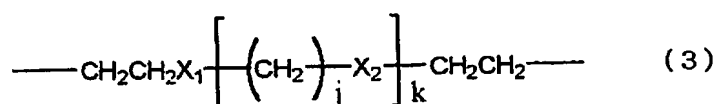
【0009】

【化8】



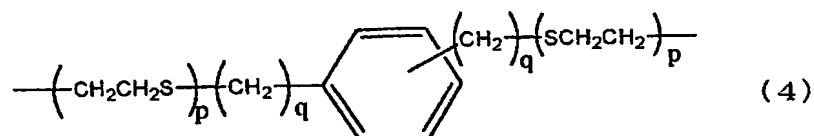
【0010】

【化9】



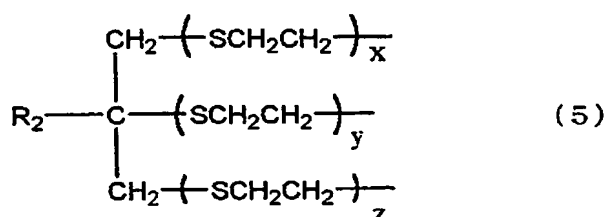
【0011】

【化10】



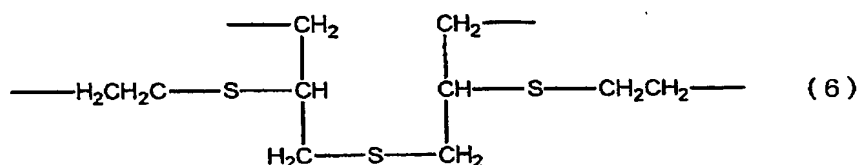
【0012】

【化1 1】



【0013】

【化1 2】



【0014】

(式中R 1は水素原子またはメチル基を表し、R 2は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、X 1、X 2は酸素原子または硫黄原子を表し、iは1～5の整数、jは0～2の整数、k、p、q、x、y、zはそれぞれ0または1を表す)

(IV) 成分(B)が重合可能な官能基を2つ以上有するウレタン系(メタ)アクリレートであることを特徴とする(I)～(III)記載のハードコート剤

(V) (I)～(IV)記載のハードコート剤を含有する光学部品

(VI) (I)～(IV)記載のハードコート剤を含有するレンズに関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明について以下説明する。

チオウレタン結合またはエピチオスルフィド結合を有する樹脂表面に塗布、紫外線硬化した硬化膜が樹脂表面に対して特定の密着性、表面硬度を有する必要がある。その具体的な基準としては少なくとも、碇盤目テープ法剥離試験(JIS-K5400)が評価点数6以上、硬度に関しては、鉛筆引っ掻き試験値(JIS

—K5400)で3H以上の特性が必要となる。(JIS-K5400:塗料一般試験方法)

【0016】

また、上記特性を発現させるための一態様として、成分(A):一般式(1)で表されるチオ(メタ)アクリレート、成分(B):ウレタン系(メタ)アクリレート、成分(C):超微粒子を含有するハードコート剤が挙げられるが、かかる諸成分について以下詳述する。

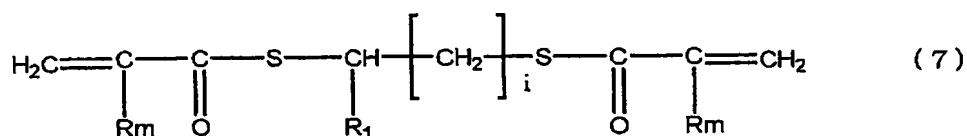
【0017】

成分(A):チオ(メタ)アクリレート化合物としては、前述の一般式(1)、より具体的には、連結基Rが前述の式(2)～(6)のいずれかで表される基であるものが例示される。

これらのチオ(メタ)アクリレート化合物の製法は特開平9-25264号公報に記載されており、チオール化合物と、 β -ハロプロピオン酸ハロゲン化合物または α -メチルー β -ハロプロピオン酸ハロゲン化合物を塩基不存在下にて反応させ、次いで脱ハロゲン化反応を行うことにより得られる。かかるチオ(メタ)アクリレート化合物として、さらに具体的には、下記式(7)～(11)で表される化合物が例示できる。

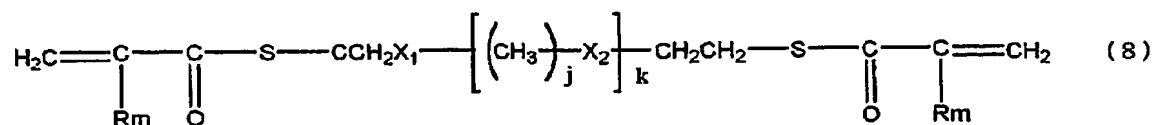
【0018】

【化13】



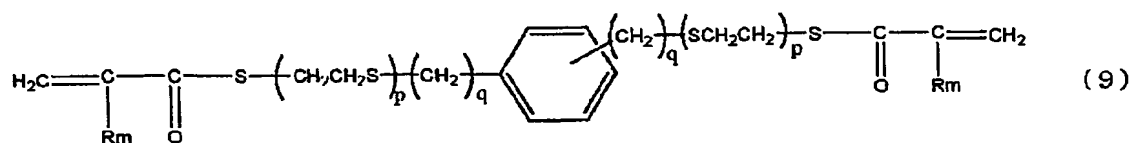
【0019】

【化14】



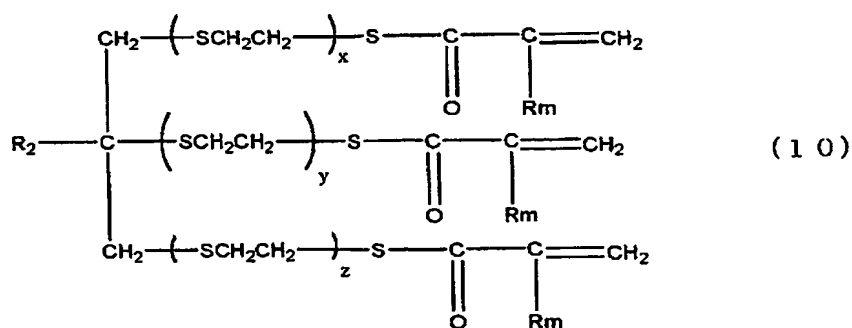
【0020】

【化15】



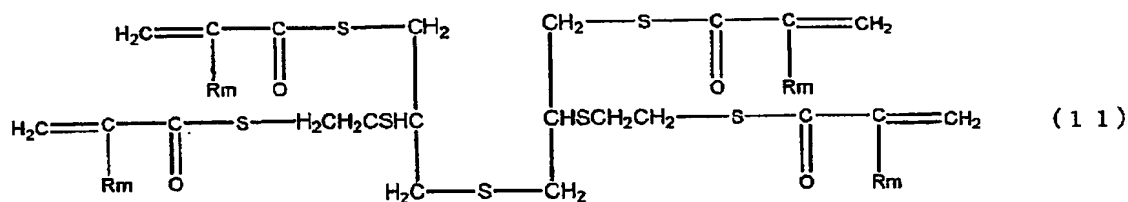
【0021】

【化16】



【0022】

【化17】



【0023】

(式中Rmはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R1は水素原子、メチル基を表し、R2は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、X1は酸素原子または硫黄原子を表し、iは1～5の整数、jは0～2の整数、k、p、q、x、y、zはそれぞれ0または1を表す)

【0024】

さらに具体的には、

(メタ) アクリロイルチオエタン、(メタ) アクリロイルチオメチルベンゼン、

1, 2-ビス (メタ) アクリロイルチオエタン、1, 3-ビス (メタ) アクリロイルチオプロパン、1, 4-ビス (メタ) アクリロイルチオブタン、1, 6-ビス (メタ) ビスアクリロイルチオヘキサン、ビス-2- (メタ) アクリロイルチオエチルエーテル、ビス-2- (メタ) アクリロイルチオエチルスルフィド、ビス-2- (メタ) アクリロイルチオエチルエーテル、ビス-2- (メタ) アクリロイルチオエチルチオメタン、1, 2-ビス (2- (メタ) アクリロイルチオエチルチオ) -3- (メタ) アクリロイルチオプロパン、1, 2-ビス (メタ) アクリロイルチオベンゼン、1, 3-ビス (メタ) アクリロイルチオベンゼン、1, 4-ビス (メタ) アクリロイルチオベンゼン、1, 2-ビス (メタ) アクリロイルメチルチオベンゼン、1, 3-ビス (メタ) アクリロイルメチルチオベンゼン、1, 4-ビス (メタ) アクリロイルメチルチオベンゼン、1, 2-ビス (2- (メタ) アクリロイルチオメチルチオ) メチルベンゼン、1, 3-ビス (2- (メタ) アクリロイルチオメチルチオ) メチルベンゼン、1, 4-ビス (2- (メタ) アクリロイルチオメチルチオ) メチルベンゼン等が例示できる。

一般式 (1) において、 n は 1 ~ 4 の整数であるが、硬化後の硬度を高める点で n が 2 以上の化合物が好ましい。

【0025】

成分 (B) : ウレタン系 (メタ) アクリレートはジイソシアネートとヒドロキシ (メタ) アクリレートの反応により得られる。

ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーとして具体的には、

ジイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなど、

ヒドロキシ (メタ) アクリレートとして2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシドールメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどをそれぞれ組合せた反応

により得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーなどが挙げられる。これらのうち、硬化後の硬度を上げるためには、官能基は2つ以上が好ましく、さらに好ましくは3つ以上であり、ヒドロキシ（メタ）アクリレートにペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートまたはペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートを用いたものである。

なお、これらウレタン系（メタ）アクリレートは、硬化物の物性に応じて、1種あるいは、2種類以上を混合し用いてもよい。

【0026】

成分（C）：平均粒子径1～200nmの超微粒子とは、具体的には、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化セレン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化ランタニウム、酸化ネオジウム、硫化亜鉛、硫化アンチモン、酸化タングステン、弗化マグネシウム、弗化カルシウム、弗化ナトリウム、弗化リチウムのうち、いずれか1種以上を含有する平均粒径1～200nmの超微粒子である。

2種以上含有する無機超微粒子とは、具体的には1種類の無機超微粒子の表面に他の無機物を1種類以上被覆した構造（コアシェル構造）、2種類以上の成分により結晶構造を形成するものなどである。

無機超微粒子の粒子径は、好ましくは1～200nm、より好ましくは1～100nm、さらに好ましくは1～50nmである。粒子径が200nmより大きい場合、粒子による散乱により透明なコート層は得られず、また1nmより小さい場合溶剤に分散させた場合著しくゲル化しやすくなったり、期待する擦傷性が得られないためである。

【0027】

また無機超微粒子の製造方法として、大きくは粉碎法と合成法に分けられる。さらに合成法としては蒸発凝縮法、気相反応法などの気相法、コロイド法、均一沈殿法、水熱合成法、マイクロエマルション法などの液相法などがある。

本発明に用いる無機超微粒子の製造法は特に制限されるものではないが、粒径、組成の均一性、不純物などの点から、合成法により製造したものが好ましい。

【0028】

それぞれの無機超微粒子は、溶剤、水などに分散安定性化した後、コーティング剤を調整するのが好ましく、カルボン酸などの有機酸、 γ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシランやメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、ポリビニルピロリドン、ポリビニールアルコールなどの高分子、アセチルアセトン、グリシンなどのキレート剤を添加、またはそれらを微粒子表面に化学的結合（表面修飾）させるなどの方法により分散安定化させたものが好適に用いられる。

【0029】

なお、ハードコート剤中の前記成分（A）～（C）の好ましい割合は以下の範囲である。

（イ）成分（A）：成分（B）＝1重量％：99重量％～99重量％：1重量％、好ましくは10重量％：90重量％～90重量％～10重量％、より好ましくは20重量％：80重量％～80重量％：20重量％

チオ（メタ）アクリレート、ウレタン系（メタ）アクリレート成分のうち、どちらかが極端に少ない場合、良好な密着性や硬度が得られない。

（ロ）成分（C）／（成分（A）＋成分（B））＝1重量％以上70重量％以下、好ましくは5重量％以上60重量％以下、より好ましくは10重量％以上50重量％以下である。（ここにおける成分（C）は固形分を表す）

成分（C）が少ない場合良好な硬度が得られず、多い場合は膜が脆くなりやすい。

【0030】

さらに、硬化物の物性を調整するため、1分子中に2個以上（メタ）アクリロイルオキシ基を有するチオアクリレート以外のアクリル系オリゴマー／モノマーも配合しても良い。具体的には、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペ

ンタエリストリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (メタ) アクリル酸付加物、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサ ((メタ) アクリロキシ) シクロトリホスホゼン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサ (メタ) アクリロキシエチルオキシ) シクロトリホスホゼン 等があげられる。

【0031】

1分子に1個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する (メタ) アクリル系モノマーも粘度の調整などの目的で配合してもよい。具体的には、イソアミル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、2- (メタ) アクリロイロキシエチルーコハク酸、2- (メタ) アクリロイロキシエチルフタル酸、イソオクチル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルホリン 等があげられる。

【0032】

数個のビニル基やチオール基を有する反応性モノマーも粘度調製や硬化性の制御を目的に添加しても良い。

具体的には、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、酢酸ビニル、ト

リメチロールプロパンビス (2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトール (3-メルカプトプロピオネート) 等があげられる。。

【0033】

紫外線による硬化を促進させる場合には、光重合開始剤を配合しても良い。光重合開始剤として、一般に市販されているもので構わないが、特に例示すると、ベンゾフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 651)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 ダロキュアー 1173 ランベルティー社製品 エサキュアー KL200)、オリゴ (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン) (ランベルティー社製品 エサキュアー KIP150)、(2-ヒドロキシエチル)-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 2959)、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリプロパン-1-オン (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)プロタン-1 (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 369)、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 819)、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド (チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 CGI403)、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシド (TMDPO)、チオキサントンまたはその誘導体など1種、あるいは2種以上混合して用いる。

また、光増感作用の目的により第三アミン、例えばトリエタノールアミン、エチ

ルー 4-ジメチルアミノベンゾエート、イソペンチルメチルアミノベンゾエートなどを添加しても良い。また、熱重合開始剤である過酸化ベンゾイル (BPO) などの過酸化物、アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) などを添加しても良い。

配合する光重合開始剤の量は通常、成分 ((A) + (B) + (C)) の重量に対し、0.1~10 重量%である。

【0034】

溶剤は、有機溶媒すなわちメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールトリメチルエーテルなどのグリコール誘導体、ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの極性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類 等があげられる。

コーティング液の粘度は基材へのコーティングの方法により調整されるが、好ましくは、0.1 c p ~ 10000 c p であり、より好ましくは、0.5 c p ~ 500 c p であり、さらに好ましくは 1 c p ~ 100 c p である。

本発明のハードコート剤には目的に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シリコン系界面活性剤などの各種添加剤を配合しても良い。

【0035】

用途に応じてハードコート剤の硬化膜の膜厚は、本発明の効果を妨げない範囲で任意にすることができるが、用途の一例として、レンズのハードコート剤として用いる場合には、0.5~5 μ m の膜厚とするのが一般的であり、好ましくは 0.05~30 μ m、より好ましくは 0.1 μ m から 20 μ m、さらに好ましくは 0.5~10 μ m である。0.05 μ m 未満では、基本となる性能が出ず、30 μ m を超えると表面の平滑性が損なわれたり、光学的歪が発生するため好ましくない。

基材へのコート方法としては、ディップ、スピンコート、スプレーなどの方法をとることができる。

【0036】

光重合に必要な光源としては、低圧、高圧、超高圧の各種水銀ランプ、ケミカルランプ、メタルハライドランプなどを用いることができる。光重合を行う時間は、好ましくは1秒から10分である。1秒より短いと十分に光硬化が行われず、10分より長いと、コート皮膜、樹脂の劣化が起き着色、ワレなどが起こる場合がある。硬化は樹脂へコートした後、必要に応じて溶媒の乾燥を行う。乾燥温度、時間は用いる溶剤の沸点により決定される。

【0037】

【実施例】

以下、本発明にこの実施例を示すが本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

(樹脂の作製)

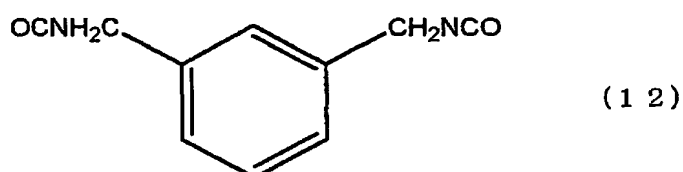
【作製例1】

チオウレタン結合を有する樹脂の作製(1)

(12)で表されるm-キシリレンジイソシアナート 36.4 g、(13)で表される1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン 33.6 gとジブチルチンジクロライド 0.01 g、内部離型剤としてZelcUN(STEPAN社) 0.07 gを加えて攪拌し、減圧下で1時間脱泡した。1 μ mテフロン(登録商標)フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを40℃から120℃まで徐々に昇温させながら、20時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂120℃にて3時間アニール処理し、樹脂板(厚さ5 mm)を得た。

【0038】

【化18】



【0039】

【化19】



【0040】

【作製例2】

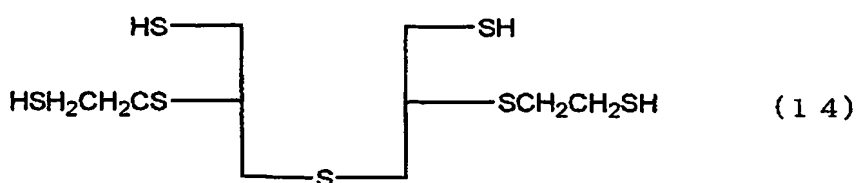
チオウレタン結合を有する樹脂の作製 (2)

m-キシリレンジイソシアナート 37.6 g、(14)、(15)、(16) で表される異性体混合物 33.6 g とジブチルチンジクロライド 0.01 g、内部離型剤として Z e l e c U N (S T E P A N 社) 0.07 g を加えて攪拌し、減圧下で1時間脱泡した。1 μm テフロン (登録商標) フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 40℃ から 120℃ まで徐々に昇温させながら、20 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃ にて3時間アニール処理し、樹脂板 (厚さ 5 mm) を得た。

(14) / (15) / (16) = 80 / 10 / 10 (モル比)

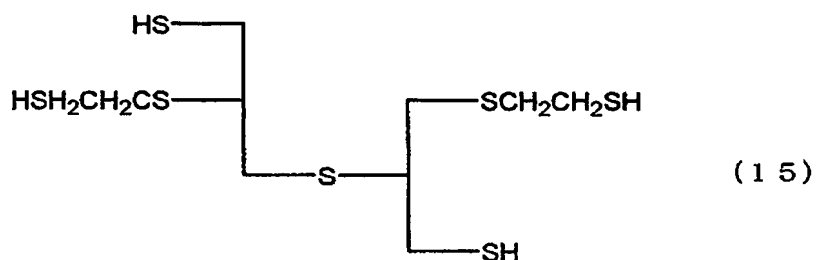
【0041】

【化20】



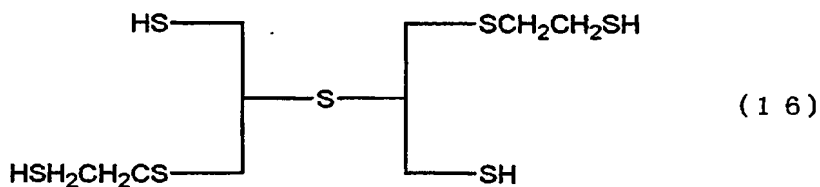
【0042】

【化21】



【0043】

【化22】



【0044】

【作製例3】

チオウレタン結合を有する樹脂の作製 (3)

m-キシリレンジイソシアナート 37.6 g、(17) で表されるビス-2-メルカプトエチルエーテル 27.6 g とジブチルチンジクロライド 0.01 g、内部離型剤として Z e l e c U N (S T E P A N 社) 0.07 g を加えて攪拌し、減圧下で1時間脱泡した。1 μm テフロン (登録商標) フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモー

ルドを 40℃ から 120℃ まで徐々に昇温させながら、20 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃ にて 3 時間アニール処理し、樹脂板（厚さ 5 mm）を得た。

【0045】

【化 23】



【0046】

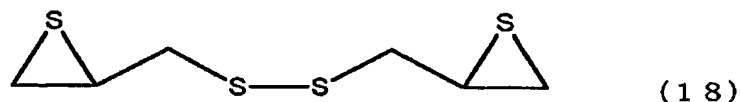
【作製例 4】

エピチオスルフィド結合を有する樹脂の作製 (1)

(18) で表される、ビス (2, 3-エピチオプロピル) ジスルフィド 70 g、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 0.014 g と N, N-ジシクロヘキシルメチルアミン 0.07 g、内部離型剤として Z e l e c U N (S T E P A N 社) 0.07 g を加えて攪拌し、減圧下で 1 時間脱泡した。3 μm テフロン（登録商標）フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに 4 時間かけ注入した。このモールドを 30℃ で 10 時間保温した後、30℃ から 80℃ まで徐々に昇温し、20 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃ にて 3 時間アニール処理し、樹脂板（厚さ 5 mm）を得た。

【0047】

【化 24】



【0048】

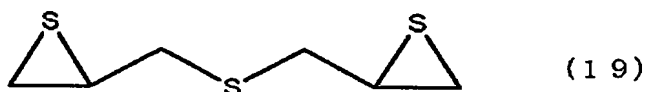
【作製例 5】

エピチオスルフィド結合を有する樹脂の作製 (2)

(19) で表される、ビス (β -エピチオプロピル) スルフィド 70 g にトリブチルアミン 0.35 g、内部離型剤として Z e l e c U N (S T E P A N 社) 0.07 g を加えて攪拌し、減圧下で 1 時間脱泡した。3 μ m テフロン (登録商標) フィルターにて濾過後、成型モールドに 4 時間かけ注入した。このモールドを 30℃ で 10 時間保温した後、30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、20 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃ にて 3 時間アニール処理し、樹脂板 (厚さ 5 mm) を得た。

【0049】

【化 25】



【0050】

なお、作製例 1～5 で作製した樹脂板は、後述の評価を実施する前、表面に付着した内部離形剤を除去するために、1 重量% N a O H 水中に 20 分間浸漬した後、充分水洗いを行い、室温で乾燥させた。

【0051】

(コーティング膜の評価)

実施例 1～7、比較例 1～3 のそれぞれを作製例 1～5 の樹脂板にスピンコートにて塗布し、熱風乾燥機中で、40℃ 1 分間乾燥させた後、120 W / c m タイプのメタルハライドランプ (365 nm の波長での光強度 118 mW / c m²) を 20 秒間照射し、厚み 2 μ m のハードコート膜を形成した。なお、厚みの確認は触針式表面形状測定器 (D e k T a k I I I アルバック社製) にて行った。

【0052】

①密着性試験

作製例 1～5 で作製した樹脂板に実施例 1～7、比較例 1～3 のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて、J I S K 5 4 0 0 基盤目テープ法

によった。コーティング膜付き基材表面にカッターガイド（J I S K 5 4 0 0 規定）を用い、カッターナイフにて 2 mm 間隔で切れ目を入れ、4 mm² のマス目を 25 個形成させる。その上へセロファン粘着テープ（J I S Z 1 5 2 2 規定）を強く押し付け、急に引っ張った後コート被膜の残っているマス目をカウントした。

評価点数

10 : 剥がれがなし

8 : 欠損部の剥がれが全体の 5 % 以内

6 : 欠損部の剥がれが全体の 5 ~ 15 % 以内

4 : 欠損部の剥がれが全体の 15 ~ 35 % 以内

2 : 欠損部の剥がれが全体の 35 ~ 65 % 以内

0 : 欠損部の剥がれが全体の 65 % 以上

【0053】

②鉛筆硬度試験

作製例 1 により得られた樹脂板の上に実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 3 のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて、について、J I S - K 5 4 0 0 に準じ、手かき法により試験をおこなった。

評価は塗膜のすり傷で評価する方法にて行い、鉛筆の固さ 9 H ~ 6 B の範囲で調べた。

【0054】

③耐擦傷性試験

作製例 1 により得られた樹脂板の上に実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 3 のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて、0000 番のスチールウール（日本スチールウール（株）製）で 200 g の荷重をかけ、10 往復、表面を摩擦し、傷のついた程度を目視で次ぎの段階で判断した。

A : 1 c m × 3 c m の範囲に全く傷がつかない。

B : 上記範囲内に 1 ~ 10 本の傷がつく。

C : 上記範囲内に 10 ~ 30 本の傷がつく。

D : 上記範囲内に無数の傷がつく。

【0055】

④耐光性試験

作製例1により得られた樹脂板の上に実施例1～7、比較例1～3のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて、ソーラーシミュレーターで200時間照射後に剥離試験を実施し、照射前後での状態変化を調べた。

○：密着性変化なし

△：密着性わずかに低下

×：密着性大幅に低下

【0056】

⑤ 外観、透過率

作製例1により得られた樹脂板の上に実施例1～7、比較例1～3のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて外観を目視により、透過率を膜透過率計（島津UV2200）により400nm～600nm間の透過率を測定した。

○：400nm～600nm間で透過率が90%以上

△：400nm～600nm間での透過率80～90%

×：400nm～600nm間での透過率80%以下

【0057】

⑤ハードコート剤の保存安定性

実施例1～7、比較例1～3で調製したそれぞれを褐色のサンプル瓶に入れ完全密閉し、室温で1ヶ月、4℃で6ヶ月、暗室にて静置保管し変化を調べた。

○：液のゲル化がなく、粘度変化もなし

△：液のゲル化はないが、粘度が変化した。

×：液がゲル化した。

【0058】

（ハードコート剤の調製・評価）

【実施例1】

粒子径10～20nmの二酸化ケイ素30%MI BK分散液（日産化学 商品名スノーテックス MI BK-ST）を2.4g（固形分0.8g）、ビスー2ーアクリロイルチオエチルスルフィドを1.17g、ペンタエリスリトールトリア

クリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー（共栄社化学 商品名UA-306I）を1.17g、アクリル酸0.2g混合後、トルエン3gを加えた。さらに光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド（TMDPO）を0.07g加え、充分攪拌しコーティング用組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0059】

【実施例2】

実施例1におけるビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを1,2-ビスアクリロイルチオエタンに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0060】

【実施例3】

実施例1におけるビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを1,2-ビス（2-アクリロイルチオエチルチオ）-3-アクリロイルチオプロパンに、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマーをペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー（共栄社化学 商品名UA-306H）に変更する以外同様のコーティング用組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0061】

【実施例4】

実施例1におけるビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドをビス-（2-アクリロイルチオエチルチオ-3-アクリロイルチオプロピル）スルフィドに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0062】

【実施例5】

実施例1におけるビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを1,4-ビス（2-アクリロイルチオメチルチオ）メチルベンゼンに変更する以外同様のコーティング用組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0063】

【実施例 6】

(酸化ジルコニウム超微粒子の合成と分散液の調製)

オキシ塩化ジルコニウム 8 水和塩 10.5 g (和光純薬工業試薬 Zr : 0.036 mol 相当) をイオン交換水 1000 ml に溶解させた。その後 100℃ の温度にて攪拌した。20 時間後、青みを帯びた酸化ジルコニウムコロイド溶液を得た。イオン透析によりコロイド水溶液の PH を 4 付近まで調節した後、濃縮法により溶媒をメチルセロソルブに変換し、固形分重量 20% 酸化ジルコニウムのメチルセロソルブ分散液を得た。平均粒子径は 10 nm であった。

(コーティング液の調製)

酸化ジルコニウム 20% メチルソルブ分散液を 4.0 g (固形分 0.8 g)、ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを 1.17 g、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー (共栄社化学 商品名 UA-306I) を 1.17 g、アクリル酸 0.2 g 混合後、さらにメチルセロソルブ 3 g を加えた。さらに光開始剤として 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド (TMDP O) を 0.07 g 加え、充分攪拌しコーティング用組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0064】

【実施例 7】

(酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子の合成と分散液の調製)

オキシ塩化チタン・塩酸水溶液 (Fluka 試薬 塩酸: 38~42%、Ti : 約 15%) を 7.5 ml (Ti : 0.036 mol 相当) をイオン交換水 1000 ml に溶解させた。70℃ の温度にて攪拌した。5 時間後、青みを帯びた酸化チタンコロイド水溶液を得た。そのコロイド溶液にオキシ塩化ジルコニウム 8 水和物を 6.4 g (Zr : 0.02 mol 相当) を添加し、反応液の温度を 100℃ にし、5 時間攪拌を行った。その結果、青白色を帯びたゾル液が得られた。イオン透析によりコロイド水溶液の PH を 5 付近まで調節した後、濃縮法により溶媒をメチルセロソルブに変換し、固形分重量 20% の酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子のメチルセロソルブ分散液を得た。

電子顕微鏡観察から、平均粒子径が 5 nm の酸化チタン結晶格子間隔を示す酸化チタン結晶の周辺に無定形被覆層が認められた。

(コーティング液の調製)

酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子酸化 20% メチルソルブ分散液を 4.0 g (固形分 0.8 g)、ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを 1.17 g、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー (共栄社化学 商品名 UA-306I) を 1.17 g、アクリル酸 0.2 g 混合後、さらにメチルセロソルブ 3 g を加えた。さらに光開始剤として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド (TMDP O) を 0.07 g 加え、充分攪拌しコーティング用組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0065】

【比較例 1】

実施例 1 において、粒子径 10 ~ 20 nm の二酸化ケイ素 30% MIBK 分散液を加えずにコーティング液を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0066】

【比較例 2】

実施例 1 において、にコーティング液を調製した。

ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドをビス-2-アクリロイルオキシエチルエーテル (ジエチレングリコールジアクリレート) に変更する以外同様のコーティング液を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0067】

【比較例 3】

実施例 1 において、にコーティング液を調製した。

ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドをトリメチロールプロパントリアクリレート (共栄社化学 製品名 ライトアクリレート TMP-A) に変更する以外同様のコーティング液を調製し、前述の方法で評価を行った。

【0068】

【表 1】

	①密着性				
	チオウレタン系			エピスルフィド系	
	作製例1	作製例2	作製例3	作製例4	作製例5
実施例1	10	10	10	10	10
実施例2	10	10	8	10	10
実施例3	10	10	10	10	10
実施例4	10	10	10	10	10
実施例5	10	10	8	10	10
実施例6	8	8	8	8	8
実施例7	8	8	8	8	8
比較例1	0	0	0	0	0
比較例2	10	10	10	10	10
比較例3	0	0	0	0	0

【0069】

【表 2】

	②鉛筆硬度	③擦傷性	④耐光性	⑤外観、 透過率
実施例1	5H	A	○	○
実施例2	5H	A	○	○
実施例3	5H	A	○	○
実施例4	5H	A	○	○
実施例5	4H	A	○	○
実施例6	4H	B	○	○
実施例7	4H	B	△	○
比較例1	4H	C	評価不能	× (平滑性悪い)
比較例2	H	D	○	○
比較例3	4H	B	評価不能	○

【0070】

【表 3】

	⑥保存安定性	
	室温・1ヶ月	4℃・6ヶ月
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
比較例1	○	○
比較例2	○	○
比較例3	○	○

【0071】

【発明の効果】

本発明の紫外線硬化性ハードコート剤は、チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂表面に対しても、密着性、硬度において優れ、メガネレンズ、カメラ用のレンズ、光記録・再生用機器のピックアップレンズ等のハードコート剤などに広く応用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂表面への密着性が高く、表面の硬度、耐擦傷性の高く、液の保存安定性に優れるハードコート剤を提供することにある。

【解決手段】

チオ（メタ）アクリレート、ウレタン系（メタ）アクリレート、平均粒径が1～200nmである超微粒子を成分として含むハードコート剤を用いることにより、チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂への密着性が高く、表面の硬度、耐擦傷性の高い硬化膜が得られる。

【選択図】 なし

特願 2003-053696

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.